

# POLYESTER FILM FOR METAL PLATE LAMINATION

Patent number: JP2003026824  
Publication date: 2003-01-29  
Inventor: INUI YUKIKO; KUSUNOKI MIKIO; MAJIMA SHIGEMI; MENJO AKIRA  
Applicant: UNITIKA LTD  
Classification:  
- international: C08J5/18; B32B15/08; B65D1/09; B65D1/12; B65D8/16; B65D65/02; B65D65/40; C08L67/02  
- european:  
Application number: JP20010214593 20010716  
Priority number(s): JP20010214593 20010716

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003026824

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polyester film for metal plate lamination, having excellent properties for heat lamination with a metal plate, capable of providing a laminated metal plate having excellent processability to form a can, especially such as drawing and ironing, and also having excellent impact resistance and excellent retention of taste and flavor, and suitably utilized for the inner surface of a film-laminated metal can. **SOLUTION:** This polyester film comprises a polyester (A) consisting of PBT or consisting essentially of the PBT, and a polyester (B) consisting of PET or consisting essentially of the PET. The contents of the polyester (A) is 80-40 wt.% and the contents of the polyester (B) is 20-60 wt.%. The polyester film has the melting point of the polyester (A) at 200-223 deg.C, and the melting point of the polyester (B) at 230-256 deg.C. The peak temperature of the crystallization from an amorphous state measured while raising the temperature is present within the range of 60-100 deg.C. The contents of the cyclic dimmer of butylenes terephthalate is  $\leq 0.2$  wt.%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26824

(P2003-26824A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 3 E 0 3 3
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	N 3 E 0 6 1
	1 0 4		1 0 4 A 3 E 0 8 6
B 6 5 D 1/09		B 6 5 D 1/12	Z 4 F 0 7 1
1/12		8/16	4 F 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-214593 (P2001-214593)

(22) 出願日 平成13年7月16日 (2001.7.16)

(71) 出願人 000004503

ユニテカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 乾 由起子

京都府宇治市宇治橋ノ原31-3 ユニテカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 楠 幹夫

京都府宇治市宇治橋ノ原31-3 ユニテカ

株式会社宇治プラスチック工場内

(74) 代理人 100038087

弁理士 森本 義弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム

## (57) 【要約】

【課題】 金属板との熱ラミネート性に優れ、またラミネート金属板による缶の成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性に優れ、耐衝撃性に優れ、さらに内容物の保味保香性にも優れた、フィルムラミネート金属缶の内面に好適に利用される金属板ラミネート用ポリエステルフィルムを得る。

【解決手段】 PBTまたはこれを主体とするポリエステル(A)と、PETまたはこれを主体とするポリエステル(B)とからなるフィルムである。ポリエステル(A)の含有量が80～40質量%、ポリエステル(B)の含有量が20～60質量%である。200～223℃にポリエステル(A)の融点を有するとともに230～256℃にポリエステル(B)の融点を有する。非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度が60～100℃の範囲に存在する。ブチレンテレフタレート環状2量体含有量が0.2質量%以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリブチレンテレフタレートまたはこれを主体とするポリエステル（A）と、ポリエチレンテレフタレートまたはこれを主体とするポリエステル（B）とからなるフィルムであって、ポリエステル（A）の含有量が80～40質量％、ポリエステル（B）の含有量が20～60質量％であり、200～223℃にポリエステル（A）の融点を有するとともに230～256℃にポリエステル（B）の融点を有し、非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度が60～100℃の範囲に存在し、ブチレンテレフタレート環状2量体含有量が0、2質量％以下であることを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項2】 エチレンテレフタレートの直鎖状2量体オリゴマーと直鎖状3量体オリゴマーとの和が0、1質量％以下であることを特徴とする請求項1記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項3】 フィルム全体の極限粘度が0、75以上であることを特徴とする請求項1または2記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項4】 末端カルボキシル基の濃度が30当量/トン以下であることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項5】 請求項1から4までのいずれか1項記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムが金属板に直接または接着剤を介して積層されていることを特徴とするフィルムラミネート金属板。

【請求項6】 請求項5に記載のフィルムラミネート金属板を用いて成形されたことを特徴とする金属容器。

【請求項7】 請求項5に記載のフィルムラミネート金属板におけるポリエステルフィルムを食品接触内面に用いて成形されたことを特徴とする食品充填用金属容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属板ラミネート用ポリエステルフィルムに関し、特に、このポリエステルフィルムを金属板にラミネートして得られるフィルムラミネート金属板を、絞り成形やしごき成形等を使用される材料として有用なものとすることができる、金属板ラミネート用ポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、金属缶の内外面に、腐食防止の目的で、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型の塗料が塗布されている。しかし、溶剤型塗料は塗膜を形成するために高温での加熱が必要であり、その時に多量の溶剤が発生するため、作業の安全性および環境の面から問題がある。そのため、最近では溶剤を用いない腐食防止法として、熱可塑性樹脂により金属板を被覆することが提案され、熱可塑性樹脂の中でも特にポリエステルは加工性

や耐熱性等に優れることから、ポリエステルをベースとした金属板ラミネート用フィルムの開発が進められている。

【0003】フィルムを金属板に被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶融させて直接金属板上に押出す方法や、熱可塑性樹脂フィルムを直接、または接着剤を介して金属板に熱圧着する方法がある。中でも、熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着する方法は、樹脂の取扱いが容易で作業性に優れ、かつ、樹脂膜厚の均一性にも優れるために、有効な手法とされている。また、接着剤を介した方法では環境面やコスト面での問題があるために、フィルムを金属板に直接熱圧着する方法が有利であり注目されている。

【0004】熱可塑性樹脂フィルムを被覆した金属缶は、銅板、アルミ板等の金属板（メッキ等の表面処理を施したものを含む）に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートしたラミネート金属板を成形加工して製造される。

【0005】このような用途に用いられる熱可塑性樹脂フィルムには、（1）金属板との熱ラミネート性がよいこと、（2）缶の成形性に優れていること、つまり、缶の成形時にフィルムの剥離、亀裂、ピンホール等の発生がないこと、（3）缶成形後の印刷、レトリート殺菌処理および長期の保存の際に脆化しないこと、（4）内容物の保味保香性に優れること等の数々の特性が同時に要求される。

【0006】このような金属板ラミネート用ポリエステルフィルムとしては、熱ラミネート性を付与し、缶の成形性を向上させる目的で、他の成分を混合したものや、共重合したもの等、いくつかのフィルムが提案されている。

【0007】例えば、（イ）ポリエチレンテレフタレート（PET）に他の成分を共重合したものが特公平8-19245号公報、特公平8-19246号公報、特許第2528204号公報等に、また、（ロ）融点が210～245℃のエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする共重合ポリエステル99～60重量％とポリブチレンテレフタレート（PBT）もしくはその共重合体1～40重量％とを配合したものが、特許第2851468号公報、特開平5-186612号公報、特開平5-186613号公報にそれぞれ開示されている。

【0008】また、（ハ）特開平10-316775号公報には、共重合ポリエステル99～60重量％と、融点180～223℃のブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル1～40重量％とからなり、極限粘度が0、68以上0、75未満のフィルムが開示されている。また、（ニ）特公平7-84532号公報には、極限粘度が0、75以上のポリエステルフィルムが開示されている。さらに（ホ）特開平11-279294号公報には、エチレンテレフタレート単位が少なくとも90モル％である還元粘度0、8～1、1デシリットル/グ

ラムのポリエステルフィルムが開示されている。

【0009】しかしながら、(イ)では、PETを共重合化し、低融点化、低結晶化することにより、金属板への熱ラミネート性と、ラミネート金属板の成形性とは改良されるものの、缶成形後の熱処理およびレトルト殺菌処理時に樹脂が脆化し、その耐衝撃性が低下するという問題がある。

【0010】(ロ)では、PBT系の樹脂を配合することにより、缶成形後の脆化や耐衝撃性は向上するが、金属との熱ラミネート性や接着性が十分ではなく、特にラミネート金属板の絞り成形やしごき成形等の高次加工成形性が十分でない。

【0011】(ハ)では、極限粘度が0.68以上0.75未満と、低いレベルにあるため、このフィルムをラミネートした金属板は、より厳しい絞りしごき加工に対する変形追随性が不足している。また、樹脂成分のうちポリブチレンテレフタレート成分が40重量%以下であるため、フィルムの結晶化特性が不足し、ラミネート金属板の、レトルト処理に対する耐性、レトルト処理後の長時間保存における安定性、耐衝撃吸収性の面で、必ずしも十分なものとは言えない。

【0012】(ニ)では、極限粘度が0.75以上のポリエステルフィルムを用いることを提案しており、このようなフィルムをラミネートした金属板により成形された缶は、耐レトルト性、耐衝撃性、内容物の味の変質防止性に効果があるとしている。しかしながら、具体的に提案されているポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートを主成分とする共重合体で、かつ均一系ポリマーであることを必要としており、熱ラミネート性に加え、より厳しい高加工変形追随性、加工治具との粘着性、レトルト処理後の長期保存安定性など、相反する特性を具備することが必要な最近の高パフォーマンスを要求される缶用フィルムとしては、このような単一の組成の均一ポリマー系ですべてを満足することは困難となっている。

【0013】(ホ)では、上述のようにエチレンテレフタレート単位が少なくとも90モル%である還元粘度0.8～1.1デシリットル/グラムのポリエステルフィルムであることで、このフィルムをラミネートした金属板が絞りしごき加工に耐え、しかも沸騰水につけても白化しにくいものを提案している。しかしながら、沸騰水に対する耐性は耐熱性および耐熱水性の高いエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含ませることで対応し、また金属との接着性は3モル以上10モル未満の共重合成分の導入によって対応する均一系ポリマーの技術領域にはいるものであることにより、(ニ)と同様、限界があって、ラミネート金属板に対する最近の高速および高加工変形追随性の要求に関して十分な対応の出来るものとはなっていない。また、変形追随性を重視する

と、ポリエステル中の共重合成分濃度を高くせざるを得ず、缶加工時の治具との粘着性が増して生産性を阻害したり、缶としての耐レトルト性や長期保存安定性を阻害することとならざるを得ない。

【0014】これに対して、本発明者らは、先に、PBTまたはこれを主体とするポリエステル(A)90～45重量%と、PETまたはこれを主体とするポリエステル(B)10～55重量%とからなる二軸延伸フィルムを提案している。(特開平9-194604号公報、特開平10-110046号公報)。これらに提案されたフィルムは、結晶化度が高く、かつ比較的低温で金属板に熱圧着でき、しかも得られたラミネート金属板は加工性に優れている。また、レトルト殺菌処理および長時間の保存後においてもフィルムが脆化せず、耐衝撃性にも優れている。

【0015】しかし、最近、製缶速度の増大化、缶サイズの大容量化、缶の薄肉化の要求が進みつつあって、絞り加工やしごき成形時の金属の変形加工比がさらに増大しつつあること、また加工治具との摩擦が更に大きくなることから、特に厳しい変形を伴う缶の胴部において上記フィルムを使用した場合は、ラミネート金属板の製造条件や、最終缶の成形加工条件の微妙な揺らぎによって、フィルムが白化したりマイクロクラックが発生したりする問題が新たに生じている。

【0016】また、加工比の増大によって生じたフィルムの残置ひずみによって金属との部分的な接着不良による割離が生じ、内容物の保護性に懸念が生ずる場合も想定されている。また、製缶時の絞りしごき加工治具とフィルムとの粘着が生じ、缶成形時に缶胴部が破断する問題が指摘されるなど、更に厳しい加工条件下でも性能の維持できるフィルムへの改善が望まれるに至っている。さらに、缶が冷却される清涼飲料に並大利用されるに及んで、缶の落下や、加工流通段階での衝撃的外力が加わった場合に、ラミネートフィルムの耐衝撃性が強く要望されるようになってきている。缶の保存期間が長いこともあり、長期間にわたり冷却保存されたり、冬場に加温保存されたりした場合の長期安定性もまた重要な性質である。さらに、味が微妙で、しかも自動販売機で加温保存販売される緑茶用へと、このようなフィルムラミネート缶の利用範囲が増大するにともない、フィルムやそれをラミネートし成形された缶に対する味覚向上要求性能はますます高度化してきているのが現状で、それに適したフィルムの開発と改良が早期に要求されている。

【0017】ポリエステルフィルムラミネート缶を使用した食品での味覚変化については、フィルムを構成する物質の低重合度物、いわゆるオリゴマーと、構成物質の化学反応により生じる低分子物質などが関係するとして、その改善提案がなされてきている。

【0018】特にPBT主体のポリエステルを構成成分の一部とする缶用フィルムとして、(ヘ)特開平7-1

45252号公報、(ト)特開平7-316317号公報、(チ)特開平11-79189号公報には、オリゴマー成分に関する記載がある。

【0019】このうち、(ヘ)には、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル(I)とブチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル(II)との混合組成物からなるフィルム中の3量体オリゴマー量が0、8重量%以下であるものが提案されている。しかしながら、このフィルムは缶の蓋の外面に用いられるものであり、レトルト処理後にオリゴマーによる白粉斑発生を抑制し缶としての美観を維持することを目的としたものであって、缶の内面に利用するものとは全く異なる。

【0020】(ト)は、融点210℃~245℃のポリエステルフィルムで、エチレンテレフタレート環状3量体の含有量を0、7重量%以下として、レトルト処理による食品のフレーバー性低下を抑制せんとしたものである。しかし、(ト)には、共重合PETについての実施例が示されているが、PBTに関する具体的な例は示されていない。また、PBTに由来するブチレンテレフタレート環状2量体に関して全く述べられていない。

【0021】(チ)は、酸末端ジエステルの少なくとも一部がテレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸の構造であるオリゴマーが香味阻害成分であるとして、樹脂被覆容器からの当該成分の水抽出量を低く抑えることが提案されている。しかしながら本来種々の味覚付与成分の複雑な混合体からなる現実の食品では、その食品の種類によって前記特定構造のオリゴマー成分による香味阻害の影響は必ずしも因果関係が明らかとなっているわけではないと考えられる。また、(チ)の実施例では、全て、香味阻害成分の低減の目的で、PBTに共重合化がなされている。しかし、本発明者らの検討では、PBTの共重合化によって特定の成分は低減するものの、他のオリゴマーが増加するために、結果としてオリゴマー総量は増加する傾向にある。さらに、(チ)の実施例に例示されている程度に共重合化されたPBTおよびPETを用いたものでは、缶の厳しい成形工程、金属との接着性、成形された缶の熱処理後の耐衝撃性、長期保存性などを同時に満足する被覆樹脂やフィルムとしての総合的な要求特性を満足していなかった。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属板との熱ラミネート性に優れ、またラミネート金属板による缶の成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性に優れ、耐衝撃性に優れ、さらに内容物の保味保香性にも優れた、フィルムラミネート金属缶の内面に好適に利用される金属板ラミネート用ポリエステルフィルム、ラミネート金属板およびそれを用いた金属缶を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、結晶性が異なりかつ分子量を選定した2種以上のポリエステル、すなわちPBT主体のポリエステル(A)とPET主体のポリエステル(B)とを特定の配合割合とし、熔融混合後の樹脂の結晶化特性を特定の性能となるように調整し、かつ樹脂中のオリゴマー、特に環状オリゴマーの含有量を低減させたポリエステルフィルムを用いることにより、金属との熱ラミネート性、缶の成形性、特に絞り成形やしごき成形等に優れ、さらに耐衝撃性と保味保香性に優れた金属缶を製造し提供できることを見出し本発明に到達した。

【0024】すなわち、本発明の要旨は、ポリブチレンテレフタレートまたはこれを主体とするポリエステル(A)と、ポリエチレンテレフタレートまたはこれを主体とするポリエステル(B)とからなるフィルムであって、ポリエステル(A)の含有量が80~40質量%、ポリエステル(B)の含有量が20~60質量%であり、200~223℃にポリエステル(A)の融点を有するとともに230~256℃にポリエステル(B)の融点を有し、非晶状態からの昇温結晶化ピーク温度が60~100℃の範囲に存在し、ブチレンテレフタレート環状2量体含有量が0、2質量%以下であることを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルムにある。

【0025】このようなものであると、優れた熱ラミネート性、成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性を有するとともに、成形後の耐衝撃性や耐レトルト性にも優れた金属缶の被覆に好適なものとなる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のフィルムにおける、PBTまたはこれを主体とするポリエステル(A)とは、PBT、またはPBTに他の成分を共重合したものを用いるが、その融点(Tm)は200~223℃であることが必要であり、融点が200℃より低いとフィルムの耐熱性が低下する。また融点差の大きいポリエステル(B)と組み合わせた場合に、両成分の相溶状態が不均一となり、成形性や耐衝撃性に劣る場合がある。

【0027】共重合PBTを用いる場合には、融点が上記範囲内となるように共重合の割合や共重合する成分の構造を選択すれば良いが、全アルコール成分に対し、1、4-ブタンジオールは80モル%以上が好ましく、特に90モル%以上が好ましい。1、4-ブタンジオールが80モル%未満であると、結晶性、特に結晶化速度が低下し、缶製品とした場合におけるレトルト処理後の耐衝撃性やバリアー特性が低下する。

【0028】共重合成分は特に限定されないが、酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シェウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼラ

イン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサジカルボン酸等のジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンや乳酸などが挙げられる。

【0029】アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

【0030】さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能化合物等を少量用いてもよい。これらの共重合成分は2種以上併用しても良い。

【0031】本発明のフィルムにおける、PETまたはこれを主体とするポリエステル(B)とは、PET、またはPETに他の成分を共重合したものを挙げる事ができるが、融点は230〜256℃の範囲であることが必要であり、より好ましくは236〜256℃の範囲である。さらに好ましくは、246〜256℃の範囲である。融点が230℃未満であると、結晶性が低下し、缶製品とした場合のレトルト処理後に白化や白濁が発生したり、レトルト処理後の耐衝撃性が低下したりする。

【0032】特に、ポリエステル(B)の融点が246℃以上であると、耐熱性、缶製品とした場合におけるレトルト処理後の耐衝撃性および長期保存後の耐腐蝕性が向上する。また、缶加工時の溶着トラブルや、缶胴部の加工途中における破断トラブルの低減に効果がある。

【0033】PETに共重合することができる成分としては、特に限定されず、ポリエステル(A)と同様の化合物を例示できる。本発明のポリエステルフィルムを製造するために用いられる原料ポリエステルの極限粘度

(IV)は、ポリエステル(A)で0.70以上、

(B)で0.60以上であることが好ましい。ここで、ポリエステル(A)では0.75〜1.6、ポリエステル(B)では0.65〜1.0の範囲が好ましく、熔融混合した後の極限粘度は0.75〜1.2の範囲が好ましい。

【0034】極限粘度が上記範囲未満では、フィルムの実用性能が不足する傾向が生じて、特に缶の高次加工時に破断して、生産性を極端に悪化させることがある。また特に缶の容量が大きい場合には、ラミネート金板から缶に絞りしごき加工してゆく過程でのフィルムの変形加工度が大きくなるため、それに追従できなくなり、フィルム層にボイドが発生したりクラックが発生したりし

て、外部からのわずかな衝撃によってすらフィルム層の剥離やクラックの成長が助長されやすく、缶の内面に用いられた場合には、内容物と缶の金板とが直接接触する結果、保味保香性が低下したり、フレーバー性に問題が生じたりする。また缶の外面に用いられた場合には、ボイドによりフィルムが白化した部分では、印刷外観が悪くなる可能性がある。また、ボイドやクラックによって、長期保存時に缶が腐食してくる問題を生じる恐れがあるので。

【0035】一方、極限粘度が上記範囲を超える場合には、フィルムの生産工程において樹脂により熔融押出し機にかかる負荷が大きくなって、生産速度を犠牲にせざるを得なかったり、押出し機中の樹脂の熔融滞留時間が長くなりすぎてポリエステル樹脂間の反応が進みすぎたりして、フィルムの特性の劣化を招き、結果的にフィルムラミネート金板の物性低下をもたらすことがある。また、あまりに極限粘度の高いものは、重合時間や重合プロセスが長く、コストを押し上げる要因ともなるので、上記の極限粘度範囲が、生産性、実用性、コストの面から優れたものとなる。

【0036】原料のポリエステルの重合方法は、特に限定されず、例えば、エステル交換法、直接重合法等で重合することができる。エステル交換触媒としては、Mg、Mn、Zn、Ca、Li、Tiの酸化物、酢酸塩等が挙げられる。また、重合触媒としては、Sb、Ti、Geの酸化物、酢酸塩等の化合物が挙げられるが、ブチレンテレフタレート環状2量体の含有量を低減するために重合工程の最終段階で減圧、または不活性ガス流通下で固相重合を行う方法が好ましい。また、触媒として、上記環状2量体発生が少ないものを選んだり、その添加量を制限することも重要である。

【0037】本発明ではPETまたはこれを主体とするポリエステル(B)が用いられ、それから由来する直鎖状オリゴマーや環状3量体を低減させておく意味から、その重合工程の最終段階で減圧もしくは不活性ガス流通下に200℃以上の温度で上記オリゴマーを低減除去する工程を経ることが好ましい。

【0038】ポリエステルの重合においては、必要に応じて添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することができる。酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等を、熱安定剤としては、例えばリン系化合物等を、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系の化合物等を挙げることができる。また、異なるポリエステル間の反応抑制剤として、従来より知られているリン系化合物を、重合前、重合中、重合後に添加することが好ましい。

【0039】本発明においては、ポリエステル(A)とポリエステル(B)を、(A)/(B)=80〜40/

20～60（質量％）の範囲で含有することが必要である。なお、 $(A)/(B)=70\sim55/30\sim45$ （質量％）の範囲が、本発明の効果を十分に得るためにさらに好ましい。

【0040】ポリエステル（A）の含有量が80質量％を超えると、結晶性の高いポリエステル（A）の特性が顕著に発現して、フィルムラミネート金属板の成形性が低下し、また、耐衝撃性も悪くなる。また、フィルムと金属との接着性も低下する。ポリエステル（A）の含有量が40質量％未満の場合には、結晶化速度が低下し、缶製品とした場合にレトルト処理後の物性が低下する。また、金属との接着性も悪くなる。

【0041】特に、ポリエステル（A）の含有量が70～55質量％の範囲である場合は、ラミネート金属板に高速でかつ高次の絞りしごき加工を行うときの成形加工追従性が良好で、フィルムの無理な変形によるボイドの発生による白化現象や、マイクロクラックの発生が無く、かつ金属との接着性に優れ、得られる缶の耐衝撃性とレトルト処理後の物性バランスがとれる。その結果、缶の内面に使用される場合には、耐食性がよく、内容物の保護性、保味保香性、フレーバー維持性に優れたものとなる。

【0042】本発明のフィルムは、ポリエステル（A）（B）を熔融混合して得られる混合物の非晶状態からの昇温結晶ピーク化温度（ $T_c$ ）が60～100℃の範囲に存在することが必要である。60～90℃の範囲であることが特に好ましい。この温度 $T_c$ が上記の範囲であることにより、加熱結晶化により生成する球晶を小さくすることができて、衝撃を与えた場合にマイクロクラックや金属との剝離が起こりにくいというフィルム特性を得ることができる。この温度が100℃を超えると、缶製品とした場合のレトルト殺菌処理の際に球晶が成長して脆化するだけでなく、白斑が生じてフィルムの見栄えが悪くなる場合がある。反対にこの温度が60℃を下回ると、金属板の成形温度が高い場合に成形性に劣る場合があり、また缶の内容物の保味保香性も低下する。

【0043】本発明のフィルムは、ブチレンテレフタレート環状2量体の含有量（BTCD）が0.2質量％以下であることが必要である。ポリエステル中にはモノマー、直鎖状オリゴマーおよび環状オリゴマーが存在し、本発明のフィルム中にはPETに由来するBTCDと、PETに由来するエチレンテレフタレート環状3量体（ETCT）が最も多く存在する。環状オリゴマーは、モノマーや直鎖状オリゴマーに比べ、水や低アルコール水溶液に比較的溶出しにくく、しかも缶製品とした場合のフレーバー性には影響が小さいとされてきた。しかし、BTCDはETCTに比べると水や低アルコール水溶液に格段に溶出しやすく、しかも理由は明らかではないが、BTCDが多いとフレーバー性が悪化することが分かった。すなわち、味覚鑑定士により入念にテストし

た結果、BTCDの含有量が0.3質量％を超えると、内容物の味に変化が認められた。従って本発明では、内容物のフレーバー性を維持するために、フィルム中のBTCD量は0.2質量％以下であることが必要であり、0.15質量％以下であることが特に好ましい。

【0044】環状オリゴマーは、比較的沸点の高い物質であり、フィルム生産時の最終熱処理でフィルム中から飛散、低減されにくいものである。前述した様に原料の段階からその含有量の低減化を行っておくことが好ましい。

【0045】本発明では、エチレンテレフタレートの直鎖状2量体オリゴマーと直鎖状3量体オリゴマーとの和（PET直鎖2、3量体）が、0.1質量％以下であることが好ましい。PET直鎖2、3量体は、原料のPET中での含有量は少ないが、フィルム化する際の熔融混合時や、その後の熱処理、特にレトルト処理等の際に著しく増加するオリゴマーであり、水や低アルコール水溶液への溶解性が高いために、内容物へほぼ全て移行する。しかも、直鎖状のオリゴマーは比較的量が少ないにもかかわらず、フレーバー性への影響が認められる場合がある。従って、フィルム中のPET直鎖2、3量体の含有量は、0.1質量％以下、特に0.07質量％以下が好ましい。

【0046】直鎖状オリゴマーは、上述したように各工程で増加する。従って、原料中の含有量の低減に加え、各工程での増加を抑制することが好ましい。具体的には、熔融混合温度、押出機内での滞留度、押出機中での滞留時間、またポリエステルの缶台触媒の種類、量、その残存活性度によっても大きく影響されるので、触媒の選択、その量の適正化、また、リン化合物などの触媒活性抑制剤の添加等の技術を用いることが好ましい。

【0047】本発明のフィルムは、末端カルボキシル基濃度が30当量／トン以下であることが好ましい。末端カルボキシル基濃度がこれより高い場合には、フィルムの表面と製缶加工用の金属治具との密着性が増し、缶の絞り、しごき加工工程での滑りが悪くなって、缶の生産速度が高速化するに従い生産性を低下させやすくなる。また、理由は不明だが、末端カルボキシル基濃度が高い場合は、フィルムの表面硬度が低くなり缶加工時にフィルムに傷がつきやすいことや、フィルム層が削れ易くなって最終の缶の表面光沢を減じさせたり、悪い場合は、金属面が露出してしまい、耐腐食性が低下したり、食品の味に影響を与え、保味保香性を低下させたりする。またカルボキシル基は、フィルム中で低分子化合物の発生を助長し、これが食品中に移行して結果的に保味保香性を低下させる原因ともなる。また末端カルボキシル基は、ポリマー末端からオリゴマーが脱離する反応の自己触媒として作用すると思われ、本発明のオリゴマー量の制限されたフィルムを得る上で重要なものである。その観点からも末端カルボキシル基濃度は30当量／トン以



下であることが好ましく、20当量/トン以下であることがさらに好ましい。

【0048】末端カルボキシル基濃度を制御する方法としては、熔融重合で得たプレポリマーをそのガラス転移温度以上かつ融点以下の温度に加熱し、不活性気体流通下または真空中で固相重合を実施することにより得られた原料を用いる方法や、カルボキシル末端基と反応するいわゆる末端封鎖剤を添加する方法や、ポリマーの熔融温度を極力低くする方法や、ポリマーの含有水分を出来るだけ低くする方法や、これらの方法の組み合わせなどがある。しかし、これらの方法のみならず、実質的に末端カルボキシル基濃度を低減できる方法であれば、任意のものを採用することができる。

【0049】本発明のフィルムは、エステル交換指数（その測定法は後述する）が1～10%、さらに好ましくは2～7%であることが好ましい。エステル交換指数が高くなって、ポリエステル（A）と（B）との構成成分のランダム化が進行した場合は、すなわち特に10%を超えた場合は、フィルムの融点が低下して、その耐熱性が低下する。また、缶製品とした場合の内容物の保護性も低下する。逆に1%以下の場合には、ポリエチレンテレフタレート成分がその性質を保持したまま、結晶性の高いPBTが中に存在するために、フィルムの変形追随性が悪く、金属板の成形加工性が低下しやすくなる。

【0050】このエステル交換指数が好ましい範囲内にあれば、金属板を缶へ成形加工する際に加工器具と粘着せず、摩擦が小さくなって、得られる缶表面の均一性が増す。また、缶の成形加工途中で金属の破断を減少させる効果を助ける。

【0051】エステル交換指数を上記範囲内に調整する方法は、特に限定されないが、押出し機中でのポリエステル（A）と（B）の熔融温度、押出し機内での混練度、押出し機中での滞留時間などを調整する方法が挙げられる。熔融混合方法は、特に限定されず、ブレンドした原料チップを同一の押出し機中で混合熔融する方法や、各々別々の押出し機で熔融させた後に混合する方法等が挙げられるが、エステル交換反応の制御の面からは後者の方法が好ましい。またエステル交換は、ポリエステルの重合触媒の種類、量、その残存活性度によっても大きく影響される。したがって、触媒の選択、量の適正化、また、リン化合物などの触媒活性抑制剤の添加などの技術を用いるのが良い。

【0052】本発明のフィルムの製造方法を説明する。たとえば、まずポリエステル（A）と（B）とを夫々の適正な比率にブレンドし、押出し機より別々に250～280℃の温度で3～15分間熔融混合した後、Tダイを通してシート状に押出す。そして、このシートを室温以下に温度調節した冷却ドラム上に密着させて冷却し、得られた未延伸フィルムをその後同時二軸延伸機に導き、50～150℃の温度でMD（縦方向）およびTD

（横方向）に夫々2～4倍程度の延伸倍率となるよう二軸延伸し、さらにTDの弛緩率を数%として、80～220℃で数秒間熱処理を施すことによって製造することが出来る。また、同時二軸延伸機に導く前に、1～1.2倍程度の予備縦延伸を施しておいても良い。

【0053】本発明のフィルムは、逐次延伸法によっても製造することが出来る。その方法を概説すると、まず、上述のようにして得られた未延伸フィルムを、ロール加熱や赤外線加熱などによって加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。延伸は、2個以上のロールの周速差を利用し、ポリエステルのガラス転移点（ $T_g$ ）～この $T_g$ より40℃高い温度の範囲で、2.5倍～3.6倍で行うのが好ましい。これに連続して、この縦延伸フィルムに、横延伸、熱固定、熱弛緩の処理を順次施して二軸配向フィルムとする。このとき、横延伸はポリエステルの $T_g$ ～ $T_g$ より40℃高い温度で開始し、最高温度はポリエステルの融点（ $T_m$ ）より（100～400）℃低い温度とすることが好ましい。横延伸の倍率は、最終的なフィルムの要求物性に依存し調整されるが、2.7倍以上、さらには3.0倍以上とするのが好ましい。3.6倍以上とするのがより好ましい。延伸に続く熱固定処理時にフィルム幅方向に2～20%の伸張を加えてもよいが、この伸張率はトータルの延伸倍率の中に含まれることが好ましい。熱固定処理後、フィルムの熱収縮特性を調整するためフィルムの幅を連続的に縮める処理（リラックス処理と呼ぶ）を行い、その後フィルムの $T_g$ 以下に冷却して二軸延伸フィルムを得る。

【0054】延伸後の熱処理は、フィルムの寸法安定性を付与するために必要な工程であるが、その方法としては、熱風を吹き付ける方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法等の公知の方法を用いることができる。このうち、均一に精度良く加熱できることから熱風を吹き付ける方法が最適である。

【0055】フィルム製造時や製缶時の工程通過性をよくするため、シリカ、アルミナ、カオリン等の無機滑剤を少量添加して製膜することで、フィルム表面にスリップ性を付与することが望ましい。さらに、フィルム外観や印刷性を向上させるため、たとえば、フィルムにシリコン化合物等を含有させることもできる。また、金属とのラミネート性を向上させたり、強度をさらに高めるために、フィルム製造中のインラインコーティングもしくはフィルム製造後のポストコーティングにより、接着層等の任意のコーティング層を形成させてもよい。フィルムへのかかる無機滑剤の含有量は、0.001質量%～0.5質量%が好ましく、0.1質量%～0.3質量%がさらに好ましい。

【0056】本発明のポリエステルフィルムは、銅板、アルミ等の金属板に熱ラミネートされる。このラミネートする金属板は、たとえば、銅板であって、クロム酸処理、リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理等



の化成処理や、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミ、鍍金、真鍮、その他の各種メッキ処理などを施したものをを用いることができる。

【0057】本発明のフィルムには、金属板との熱圧着性及びその後の密着性をさらに向上させる目的で、共押出法、ラミネート加工法、コーティング加工法などによって、接着層を設けることができる。この接着層は、乾燥膜厚で5 $\mu$ m以下であることが好ましい。この接着層は、特に限定されないが、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂やこれらの各種変性樹脂からなる熱硬化性樹脂層であることが好ましい。

【0058】また、フィルムにおける金属板と熱圧着させる側に対する反対側には、金属自体の外観や印刷性を向上させたり、フィルムの耐熱性や耐レトルト性を向上させたりするために、1種もしくは2種以上の樹脂層を設けることができる。これらの層は、共押出法や、ラミネート法やコーティング加工法により設けることができる。

【0059】本発明のフィルムと金属板とをラミネートするに際しては、金属板を予め160 $\sim$ 250 $^{\circ}$ Cまで予熱しておき、この金属板とフィルムとを、金属板より30 $^{\circ}$ C低く、好ましくは50 $^{\circ}$ C以上低く温度制御されたロールによって圧接して熱圧着させた後、空冷まで冷却することにより、連続的に処理することができる。

【0060】金属板の加熱方法としては、ヒーターロール加熱方式、誘導加熱方式、抵抗加熱方式、熱伝達方式等があげられ、特に、設備費及び設備の簡素化を考慮した場合、ヒーターロール加熱方式が好ましい。

【0061】ラミネート後の冷却方法としては、水等の冷媒中に浸漬する方法や冷却ロールと接触させる方法を用いることができる。以上のようにして得られたフィルムラミネート金属板は、そのまま加工処理を施してもよいが、ポリエステルの融点より10 $\sim$ 30 $^{\circ}$ C高い温度で熱処理後急冷して、ポリエステルフィルムを非晶状態にすることにより、さらに高い加工性を付与することができる。

【0062】金属容器としては、飲料料を充填して使用に供することができ得る形態にまで加工処理が施された金属容器すなわちいわゆる金属缶を挙げることができる。また、その一部分、例えば巻き締め加工が可能な形状に成形された缶蓋も、ここにいう金属容器に含まれる。

【0063】特に、厳しいネックイン加工が施される3ピース缶(3P缶)の缶胴部材や、絞りしごき加工によって製造される2ピース缶(2P缶)の缶胴部材として用いる場合に、本発明のフィルムの優れた加工性が発揮される。

【0064】本発明のフィルムを用いた金属容器は、その優れた耐レトルト性、フレーバー性、耐食性から、コーヒー、緑茶、紅茶、ウーロン茶、各種加工食品等の内

容物を充填する場合に適している。

【0065】

【実施例】次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。以下の実施例および比較例におけるフィルムの原料および特性値の測定法は、次の通りである。

(1) 原料

以下の実施例および比較例において使用した樹脂原料の詳細を下記に示す。

【ポリエステルA】

(A-1) 固相重合を施したPBT、IV1.22dl/g、Tm223 $^{\circ}$ C、Ti触媒40ppm含有、COOH基 7当量/トン。

(A-2) 固相重合を施したPBT、IV1.08dl/g、Tm223 $^{\circ}$ C、Ti触媒40ppm含有、COOH基 7当量/トン。

(A-3) 固相重合を施したPBT、IV0.94dl/g、Tm223 $^{\circ}$ C、Ti触媒100ppm含有、COOH基 12当量/トン。

(A-4) 固相重合を施していないPBT、IV1.02dl/g、Tm223 $^{\circ}$ C、Ti触媒100ppm含有、COOH基 38当量/トン。

(A-5) 固相重合を施したセバシン酸(SEA)5mol%共重合PBT、IV0.92dl/g、Tm217 $^{\circ}$ C、Ti触媒40ppm含有、COOH基 18当量/トン。

(A-6) 固相重合を施していないSEA12mol%共重合PBT、IV0.95dl/g、Tm204 $^{\circ}$ C、Ti触媒30ppm含有、COOH基 30当量/トン。

【ポリエステルB】

(B-1) 固相重合を施したPET、IV0.75dl/g、Tm255 $^{\circ}$ C、Ge触媒40ppm含有、COOH基 15当量/トン。

(B-2) 固相重合を施していないPET、IV0.73dl/g、Tm255 $^{\circ}$ C、Ge触媒60ppm含有、COOH基 36当量/トン。

(B-3) 固相重合を施したPET、IV0.64dl/g、Tm255 $^{\circ}$ C、Sb触媒100ppm含有、COOH基 20当量/トン。

(B-4) 固相重合を施していないイソフタル酸(IPA)5mol%共重合PET、IV0.81dl/g、Tm243 $^{\circ}$ C、Sb触媒100ppm含有、COOH基 18当量/トン。

(B-5) 固相重合を施していないIPA12mol%共重合PET、IV0.65dl/g、Tm226 $^{\circ}$ C、Sb触媒100ppm含有、COOH基 50当量/トン。

(2) 特性値の測定法

A. 固有粘度(IV)

フェノール/四塩化エタンの等重量混合溶媒を用いて、

温度20℃、速度0.5g/dlで測定した溶液粘度から求めた。

B. 末端カルボキシル基濃度(COOH基)

フィルム約150mgを秤量し、ベンジルアルコール10mlに加熱溶解後、クロロホルム10mlを加え、0.1N-KOHベンジルアルコールで滴定した。

C. エステル交換指数(Ex)

Varian社製、GEMINI2000/300核磁気共鳴装置(磁場強度7.05T)にて、<sup>13</sup>C NMRの測定を行った。測定サンプルは、フィルム60~100mgをCF<sub>3</sub>COOH溶媒0.7mlに溶解したものを、指数Exは、エステル交換に起因するピーク(図1)の積分値から、下記式により求めた。

【0066】 $Ex = (S_{ab} + S_{ba}) / (S_{aa} + S_{bb} + S_{ab} + S_{ba}) \times 100 (\%)$

D. 融点(T<sub>m</sub>)および昇温結晶化ピーク温度(T<sub>c</sub>)  
Perkin Elmer社製DSCを用い、20℃/minでの昇温時の融点および結晶化ピーク温度を測定した。フィルムの測定サンプルは、延伸フィルムを溶融後、100℃/min以上の速度で急冷して非晶状態としたものを用いた。

E. オリゴマー含有量(BTCTおよびPET直鎖2,3量体)

フィルム約200mgを秤量して、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール3mlに溶解し、クロロホルム15mlで希釈した後、アセトニトリル100ml中にポリマー成分を再沈した。再沈した溶液をG3ガラスフィルターでろ過し、ポリマー成分を除いたろ液を50℃の水浴で加熱しながら、ロータリーエバポレーターで乾固寸前まで濃縮後、再度、ジメチルホルムアミド3mlおよびアセトニトリル10mlで溶解した。この液を、0.1μmのフィルターでろ過した後、以下の条件で液体クロマトグラフィーによる定量化分析を行った。定量化した3物質は液体クロマト質量分析により同定し、検量線は液体クロマトグラフィーにより分取した精製品を用いて作成した。

【0067】カラム: Waters BONDASPHERE 5μ C18 100Å3.9×150mm  
カラム温度: 40℃

溶媒: アセトニトリルと水のグラディエント利用、リン酸0.04wt%

検出器: PAD 254nm

F. 熱ラミネート性

200℃に加熱した金属ロールと、シリコンゴムロールとの間に、試料フィルムと厚みが0.21mmのティンフリースチール板とを重ね合わせて供給し、速度20m/min、線圧4.9×10<sup>4</sup>N/mで加熱接着し、2sec後に氷水中に浸漬して冷却することによりラミネート金属板を得た。なお下記の比較例6のみは、金属ロールの加熱温度を220℃とした。

【0068】得られた積層体から、幅18mmの短冊状の試験片(端部はラミネートせず、ラミネートされた部分がMD(縦方向)に8cm以上確保されるようにした)をTD(横方向)に11枚切り出した。

【0069】次に、この試験片のフィルム面に、JIS Z-1522に規定された粘着テープを貼り付け、島津製作所社製オートグラフで、10mm/minの速度で180度剥離試験を行い、その剥離強力を測定することにより、次の基準にしたがって接着性を評価した。

【0070】◎(優秀): 10枚以上の試験片の剥離強力が2.9N以上であるか、または2.9N以上でフィルムが破断。

○(普通): 5~9枚の試験片の剥離強力が2.9N以上であるか、または2.9N以上でフィルムが破断。

G. 成形性

上記F.で得られたラミネート金属板のフィルム側を缶胴内面として絞りしごき成形を行い、500ml相当の2ピース缶を成形した。得られた缶に、1質量%食塩水を満たし、缶体を陽極にして6Vの電圧をかけた時の電流値を測定し、ポリエステルフィルムの欠陥の程度を評価した。この場合に、電流が多く流れるほど欠陥が多く、缶品位としては1mA以下が好ましいので、電流値が5mA以上であるものを×(不良)とした。

H. 耐レトルト性

上記F.で得られたラミネート金属板を125℃で30minレトルト処理した後のフィルムの状態を観察した。評価は、明らかな白化又は白斑が認められるものを×(不良)、明らかではないが目視で識別可能程度の白化が認められるものを△(やや劣る)、目視では変化が認められないものを○(良好)とした。

I. 耐衝撃性

上記F.で得られたラミネート金属板10枚を、(イ)125℃で30minレトルト処理後、および、(ロ)125℃で30minレトルト処理し、さらにその後50℃雰囲気下で1ヶ月保存後、それぞれ、5℃の雰囲気下において、1kgの重り(先端は直径1/2inの球面)を50cmの高さからフィルム面に落下させたときのフィルムの状態を観察し、次の基準により耐衝撃性を評価した。

【0071】×(不良): 1枚でも目視で剥離または破断が認められたもの。

△(やや劣る): 目視では剥離や破断などが認められず、硫酸銅水溶液に浸して金属の腐食が認められたものが3枚以上。

【0072】○(良好): 目視では剥離や破断などが認められず、硫酸銅水溶液に浸して腐食が認められたものが2枚以下。

◎(優秀): 目視では剥離や破断などが認められず、硫酸銅水溶液に浸しても10枚全て腐食が認められなかったもの。

## J. 保味保香性

上記G. で得られた2P500ml缶胴部を用いて、蒸留水500gを充填し、市販の202径アルミE0蓋を巻き締めてこれを密封し、125℃で30minレトルト処理を行った。次に、室温まで十分に冷却した後に、内容物をバナラー50人に試飲してもらい、におい、味覚等が蒸留水と違いがないかを判断してもらい、その結果を次の基準に従って保味保香性の指標とした。

【0073】○(良好)：両者の違いを感知した人数が5人未満。

△(やや劣る)：両者の違いを感知した人数が5人以上10人未満。

×(不良)：両者の違いを感知した人数が10人以上。\*

\*〈実施例1～5および比較例1～8〉表1に示すポリエステル(A)とポリエステル(B)とを表1に示す割合で配合し、これに平均粒径2.5μmのシリカを0.08質量%含有させて押出機に供給し、この押出機に表1に示す時間だけ滞留させて熔融混合させた後に、表1に示す押出温度でTダイより押し出し、急冷固化させて未延伸フィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示す。なお、表1には、ポリエステル(A)(B)についての上述した極限粘度(IV)と末端カルボキシル基濃度をも記載した。

【0074】

【表1】

未延伸 フィルム 番号	ポリエステル (A)	ポリエステル (B)	配合比 (A)/(B) (質量%)	溶液混合条件		極限粘度/IV値		IV値 交換 指数	融点 (A)/(B) (℃)	Tc (℃)	DPO (質量%)	PETG (質量%)	硬質 成分 BY	COO値 (当量/%)
				溶出 温度 (℃)	溶出 時間 (分)	ポリエステル (A)	ポリエステル (B)							
MJ-01	A-1	B-4	55/45	250	5	1.22/7	0.81/18	3	221/241	71	0.04	0.08	0.89	15
MJ-02	A-2	B-1	80/20	250	5	1.03/7	0.75/15	5	221/251	69	0.05	0.05	0.90	23
MJ-03	A-3	B-3	75/25	270	5	0.84/12	0.64/20	3	222/245	66	0.11	0.03	0.84	13
MJ-04	A-4	B-1	60/40	270	5	1.02/8	0.75/15	5	220/250	74	0.17	0.08	0.79	28
MJ-05	A-5	B-3	60/40	270	5	0.83/18	0.64/20	3	214/251	68	0.49	0.34	0.78	22
HJ-01	A-1	B-1	55/45	250	5	1.22/7	0.75/15	7	215/247	72	0.04	0.09	0.86	29
HJ-02	A-2	B-3	85/15	250	5	0.34/12	0.64/20	5	222/245	62	0.14	0.03	0.83	20
HJ-03	A-4	B-5	60/40	270	5	1.02/8	0.65/60	4	223	67	0.25	0.07	0.75	45
HJ-04	A-6	B-1	60/40	270	5	0.95/20	0.75/15	4	193/232	65	0.16	0.07	0.80	28
HJ-05	A-4	B-1	70/30	270	5	1.02/8	0.75/15	4	222/245	67	0.32	0.04	0.68	35
HJ-06	A-2	B-1	85/15	250	5	1.03/7	0.75/15	5	217/254	130	0.03	0.15	0.77	19
HJ-07	A-4	B-2	35/65	250	5	1.02/8	0.75/30	8	212/244	75	0.17	0.17	0.72	42
HJ-08	A-5	B-4	50/50	270	10	0.82/18	0.81/18	7	219/237	102	0.05	0.11	0.79	25

・COO値の単位は(当量/%)

・Tc：非晶状態からの昇凝結晶化ピーク温度

・DPO：アクリル酸単位含有量

・PETG：アクリル酸単位の自鎖2量体成分と鎖3量体成分との割合

【0075】次に、得られた未延伸フィルムの端部をテンター式同時二軸延伸機のクリップにて把持し、60℃の予熱ゾーンを走行させた後、温度80℃でMDに3.0倍、TDに3.3倍で同時二軸延伸した。その後、TDの弛緩率を5%として、温度150℃で4秒間の熱処理を施した後、室温まで冷却して巻き取り、厚さ25μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0076】得られたフィルムから、上述のF. に記述

した方法でラミネート金属板を製造し、同時に評価した。すなわち、得られたフィルムラミネート金属板の成形性をG. に記載した方法で評価し、更にラミネート金属板の耐レトルト性、耐腐蝕性、保味保香性の評価を、それぞれ、H.、I.、J. に示した方法で評価した。

【0077】その結果を表2に示す。

【0078】

【表2】

	実施例 フィルム 番号	熱ラミネート性	成形性 (nA)	耐衝撃性 (イ)/(ロ)	耐レトルト性	保味 保香性
実施例1	MJ-01	◎	0.3	◎/◎	○	○
実施例2	MJ-02	◎	0.5	◎/◎	○	○
実施例3	MJ-03	◎	0.9	◎/○	○	○
実施例4	MJ-04	◎	0.8	○/○	○	△
実施例5	MJ-05	◎	1.0	○/○	○	○
比較例1	HJ-01	○	0.8	△/×	○	○
比較例2	HJ-02	◎	×	×/×	○	×
比較例3	HJ-03	◎	0.9	×/×	×	×
比較例4	HJ-04	◎	×	×/×	△	×
比較例5	HJ-05	◎	0.8	◎/○	○	×
比較例6	HJ-06	○	4.1	×/×	△	×
比較例7	HJ-07	○	3.2	×/×	○	×
比較例8	HJ-08	◎	2.3	△/×	△	△

## ・耐衝撃性

(イ) : 120℃で30minレトルト処理後

(ロ) : 120℃で30minレトルト処理し、さらに50℃寒置気で1ヶ月保存後

【0079】実施例1～5のフィルムは、熱ラミネート性、成形性、耐衝撃性、耐レトルト性、保味保香性に優れていた。

【0080】これに対し、比較例1～8のフィルムでは、上記のすべての性能を満足するものは得られなかった。すなわち、比較例1は、PBT主体のポリエステル(A)の配合割合が過少であったため、熱ラミネート性が若干低く、また耐衝撃性に劣るものであった。

【0081】比較例2は、PBT主体のポリエステル(A)の配合割合が過大であったため、成形性および耐衝撃性に劣るものであった。比較例3は、PET主体のポリエステル(B)に由来する融点が低過ぎたため、耐衝撃性および耐レトルト性に劣るものであった。

【0082】比較例4は、PBT主体のポリエステル(A)に由来する融点が低過ぎたため、成形性および耐衝撃性に劣るものであった。比較例5は、BTCの含有量が多過ぎたため、保味保香性に劣るものであった。

【0083】比較例6は、PBT主体のポリエステル(A)の配合割合が過少であり、しかも昇温結晶化ピーク温度(Tc)が過大であったため、熱ラミネート性が若干低く、また耐衝撃性、特にレトルト後の耐衝撃性に劣るものであった。さらにPET直鎖2、3量体の含有量が多かったため、保味保香性も不十分なものであった。

【0084】比較例7は、比較例1と同様にPBT主体のポリエステル(A)の配合割合が過少であったため、熱ラミネート性が若干低く、また耐衝撃性に劣るものであった。この比較例7は、比較例1に比べてエステル交換指数が高く、そのため耐衝撃性が比較例1よりもさらに悪化し、また成形性も悪化した。しかもPET直鎖2、3量体の含有量が多かったため、保味保香性も不十分なものであった。

【0085】比較例8は、昇温結晶化ピーク温度が高過ぎたため、耐衝撃性、特にレトルト処理後の耐衝撃性に劣るものであった。また、PET直鎖2、3量体の含有量が多かったため、保味保香性も不十分なものであった。

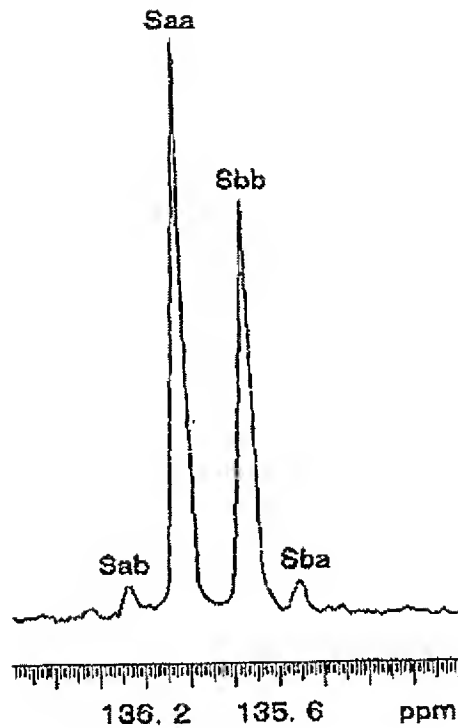
## 【0086】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、優れた熱ラミネート性、成形性、特に絞り成形やしごき成形等の高次加工性を有するとともに、成形後の耐衝撃性や耐レトルト性にも優れた金属缶の被覆に好適な、金属板ラミネート用ポリエステルフィルムを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にもとづく金属板ラミネート用ポリエステルフィルムのNMRチャートにおけるエステル交換反応に起因するピークを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F i	サーチコード(参考)
B 6 5 D	8/16	B 6 5 D 55/02	E 4 J 0 0 2
	65/02	55/40	D
	65/40	C 0 8 L 57/02	
C 0 8 L	67/02	B 6 5 D 1/00	B
(72)発明者	摩嶋 しげみ	F ターム(参考)	3E033 AA06 BA07 BA18 BB08 CA14
	京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ		FA01
	株式会社宇治プラスチック工場内		3E051 AA16 AB04 AB11 AB21 AD04
(72)発明者	鉦屋 彰		DA01
	京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ		3E086 AD30 BA02 BA04 BA13 BA15
	株式会社宇治プラスチック工場内		BA33 BB62 BB90 CA01
			4F071 AA45 AA46 AA84 AA88 AA89
			AH05 BA01 BB06 BB08 BC01
			4F100 AB01B AK42A AL05A BA02
			EC03 EC03Z EJ42 EJ42Z
			EJ50 EJ50Z G816 G823
			JA04A JK10 JL01 YY00A
			4J002 CF06X CF07W GF00 GQ01